

10/070507
Rec'd PCT/PTO

29 JUN 2004

REC'D 10 SEP 2001

PCT/JP 01/06375

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.07.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 7月25日

出願番号
Application Number:

特願2000-229042

出願人
Applicant(s):

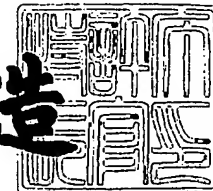
三井化学株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3074790

【書類名】 特許願

【整理番号】 C02202

【提出日】 平成12年 7月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 21/00

【発明の名称】 複層ガラス用シーリング材

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

 【氏名】 白田 孝

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

 【氏名】 川崎 雅昭

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

 【氏名】 菊地 義治

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

 【氏名】 有野 恭臣

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

 【氏名】 永井 三津子

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

 【氏名】 坂口 博英

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

特 2 0 0 0 - 2 2 9 0 4 2

【氏名】 菅原 正紀

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 岸 正夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 上野 薫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 阿部 孝司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 関根 道夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067839

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳原 成

【電話番号】 03-3436-4700

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004477

【納付金額】 21,000円

特 2 0 0 0 - 2 2 9 0 4 2

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706391

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複層ガラス用シーリング材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 分子中に下記一般式 (1) で示される加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、

【化 1】



(式中、Rは炭素数 1 ～ 12 の 1 価の炭化水素基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、mは 0、1 または 2 の整数である。)

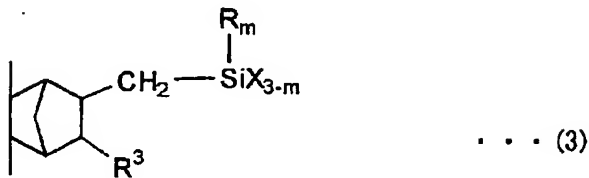
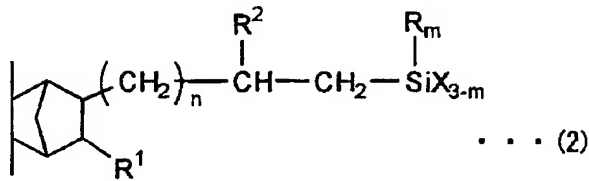
(B) 硬化触媒、および

(C) 水または金属塩水和物

を含有する複層ガラス用シーリング材。

【請求項 2】 シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが下記一般式 (2) または (3)

【化 2】

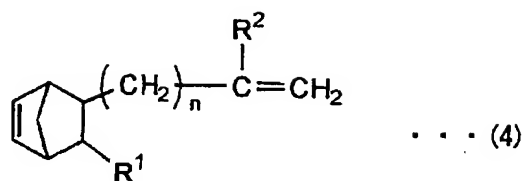


(式中、Rは炭素数1～12の1価の炭化水素基、R¹は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、R²は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、R³は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基であり、mは0、1または2の整数であり、nは0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種のシリル基含有単位を有する請求項1に記載の複層ガラス用シーリング材。

【請求項3】 シリル基含有エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが下記一般式(4)および/または(5)

【化3】



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 R^2 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 R^3 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示し、 n は0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物を非共役ポリエンとするエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに下記一般式(6)

【化4】



(式中、 R は炭素数1～12の1価炭化水素基、 X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、 m は0、1または2の整数である。)

で示されるケイ素化合物を反応させて、上記共重合体ゴムの二重結合に上記ケイ素化合物の SiH 基を付加させたものである請求項1または2に記載の複層ガラス用シーリング材。

【請求項4】 Xがアルコキシル基である請求項1～3のいずれかに記載の複層ガラス用シーリング材。

【請求項5】 (A)成分の含量が5～50重量%である請求項1～4のいずれかに記載の複層ガラス用シーリング材。

【請求項6】 (A)成分の含量が5～40重量%である請求項5記載の複層ガラス用シーリング材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、(A)加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、(B)硬化触媒および(C)水または金属塩水和物を含有する複層ガラス用シーリング材に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、建築、自動車、電気分野等では、組立加工の際に、同種あるいは異種の材料間の接着、あるいは、補強・補充のために各種シーリング材料が用いられており、これまでに、各用途に応じて硬化様式や主鎖構造の違う種々の材料が提案されている。しかしながら、従来より汎用されている複層ガラス用シーリング材料では、耐候性、耐熱性、非汚染性、低温分透過性および耐候接着性の諸特性を合わせ持つ材料は無く、さらに低臭気性をも考慮した汎用材料は無い。

たとえば、現在使用されているポリサルファイド系シーリング材料は、耐候性、耐熱性および非汚染性に優れるが、低温分透過性が不充分であるため、単独ではシングルシール化に用いることはできない。

さらに、複層ガラス用シーリング材として最も重要な項目である耐候接着性が、近年省エネのために多く使用される熱線反射ガラスに対して不充分であるため、複層ガラス製造の段階で、シーリング材を充填する前に、熱線を反射する金属コート膜を除去するといった余分な工程を増やすことに繋がってきている。その上、耐温水接着性の特性が不充分であると共に、低臭気性に不十分であるため、複層ガラスの製造工程において環境面に問題点を有している。

【0003】

また、他の複層ガラス用シーリング材においても縮合型硬化系のシリコン系シーリング材料は、耐候性、耐熱性、耐候接着性および低臭気性等の諸特性を満足しているが、非汚染性および低温分透過性に劣り、単独ではシングルシール用に用いることができない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、耐候性、耐熱性、非汚染性、低温分透過性、耐候接着性、および低臭気性の諸特性を合わせ持ち、かつ力学的特性に優れ、しかも低コストの複層ガラス用シーリング材を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は次の複層ガラス用シーリング材である。

1. (A) 分子中に下記一般式(1)で示される加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、

【化5】



(式中、Rは炭素数1～12の1価の炭化水素基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、mは0、1または2の整数である。)

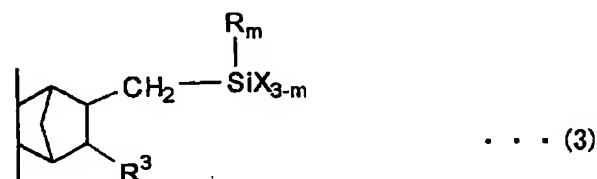
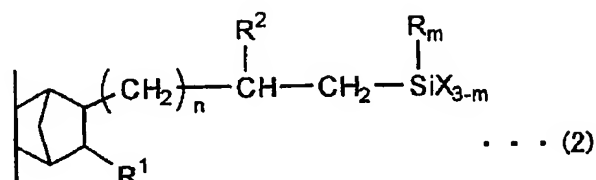
(B) 硬化触媒、および

(C) 水または金属塩水和物

を含有する複層ガラス用シーリング材。

2. シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが下記一般式(2)または(3)

【化6】

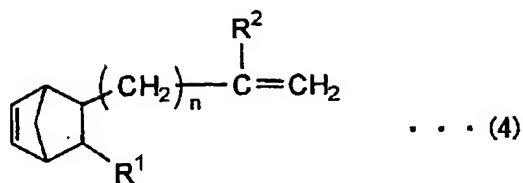


(式中、Rは炭素数1～12の1価の炭化水素基、 R^1 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 R^2 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 R^3 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基であり、mは0、1または2の整数であり、nは0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種のシリル基含有単位を有する上記1に記載の複層ガラス用シーリング材。

3. シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが下記一般式(4)および/または(5)

【化 7】



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 R^2 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 R^3 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示し、 n は0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物を非共役ポリエンとするエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに下記一般式(6)

【化 8】



(式中、 R は炭素数1～12の1価炭化水素基、 X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、 m は0、1または2の整数である。)

で示されるケイ素化合物を反応させて、上記共重合体ゴムの二重結合に上記ケイ素化合物の SiH 基を付加させたものである上記1または2に記載の複層ガラス用シーリング材。

4. Xがアルコキシル基である上記1～3のいずれかに記載の複層ガラス用シーリング材。

5. (A)成分の含量が5～50重量%である上記1～4のいずれかに記載の複層ガラス用シーリング材。

6. (A)成分の含量が5～40重量%である上記5記載の複層ガラス用シーリング材。

【0006】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

(A)成分であるシリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（以下、「シリル基含有共重合体ゴム」と称することもある）は上記一般式（1）で示される加水分解性シリル基を含有するものであり、好ましくは非共役ポリエンに由来する構造単位が上記一般式（4）または（5）で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムの側鎖または末端に上記一般式（1）で示されるシリル基を含有するものである。

【0007】

一般式（1）中、Rは、非置換または置換の炭素数1～12の1価炭化水素基であり、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さないもので、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル等のアルキル基、フェニル、トリル等のアリアル基などや、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。また、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメー ト基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる基を示す。これらの中ではアルコキシル基、特に炭素数1～4のアルコキシル基が好ましい。mは0、1または2の整数であり、好ましくは0または1である。なお、一般式（2）、（3）、および（6）におけるR、X、mも上記と同様である。

【0008】

シリル基含有共重合体ゴム1分子中シリル基の数は0.1個以上であり、その数の平均は0.1~10個あることが好ましい。分子中に含まれるシリル基の数が0.1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性が得られなくなることもある。

【0009】

本発明の加水分解性シリル基を含有するシリル基変性エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムの製造方法は特に制限されないが、特に好ましくは非共役ポリエンが上記一般式(4)または(5)で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに上記一般式(6)で示されるケイ素化合物をヒドロシリレーション反応させる方法が好ましい。

【0010】

上記一般式(6)で示されるケイ素化合物と反応させられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、エチレンと、炭素原子数3~20の α -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

このような炭素原子数3~20の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、1-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3~10の α -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

これらの α -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

【0011】

本発明で好ましく用いられる非共役ポリエンは、上記一般式(4)または(5)で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。

一般式(4)において、 n は0ないし10の整数である。

R^1 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、 R^1 の炭素原子数1～10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*t*-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

R^2 は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。

R^2 の炭素原子数1～5のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 の具体例のうち、炭素原子数1～5のアルキル基が挙げられる。

一般式(5)において、 R^3 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である。 R^3 のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

なお、上記一般式(2)における R^1 、*n*は上記一般式(4)の R^1 、*n*と同様であり、上記一般式(3)における R^3 は上記一般式(5)の R^3 と同様である。

【0012】

上記一般式(4)または(5)表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-メチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-エチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-メチル-6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2-ジメチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1,

2,3-トリメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0013】

上記ノルボルネン化合物たとえば5-ビニル-2-ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。

このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

【0014】

上記のような諸成分からなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、以下のような組成を有している。

(i) エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、(a)エチレンで導かれる単位と(b)炭素原子数3~20の α -オレフィン(以下単

に α -オレフィンということがある)から導かれる単位とを、40/60~95/5、好ましくは50/50~90/10、さらに好ましくは55/45~85/15、特に好ましくは60/40~80/20のモル比〔(a)/(b)〕で含有している。

このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた複層ガラス用シーリング材が得られる。

【0015】

(ii) ヨウ素価

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムのヨウ素価は、0.5~50 (g/100g)、好ましくは0.8~40 (g/100g)、さらに好ましくは1~30 (g/100g)、特に好ましくは1.5~25 (g/100g)である。ここで、ヨウ素価は上記一般式(4)および/または一般式(5)で示される末端ビニル基含有ノルボルネンに由来する構造単位に含まれる二重結合の量に相当する値である。

このヨウ素価が上記範囲内にあると、加水分解性シリル基を所望の含有量に調整でき、しかも耐圧縮永久歪みに優れるとともに、耐環境劣化性(耐熱老化性)に優れた複層ガラス用シーリング材が得られる。ヨウ素価が50を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムの135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.001~2dl/g、好ましくは0.01~2dl/g、さらに好ましくは0.05~1dl/g、特に好ましくは0.05~0.7dl/g、最も好ましくは0.1~0.5dl/gであることが望ましい。

この極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪みに優れ、かつ流動性に優れた複層ガラス用シーリング材が得られる。

【0016】

(iv) 分子量分布 (M_w/M_n)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムのGPCにより測定した分子量分布 (M_w/M_n) は、3~100、好ましくは3.3~75、さらに好ましくは3.5~50である。

この分子量分布 (M_w/M_n) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた複層ガラス用シーリング材が得られる。

【0017】

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、下記化合物 (H) および (I) を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度 30~60℃、特に 30~59℃、重合圧力 4~12 kgf/cm²、特に 5~8 kgf/cm²、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比 (非共役ポリエン/エチレン) 0.01~0.2 の条件で、エチレンと、炭素原子数 3~20 の α -オレフィンと、上記一般式 (4) または (5) で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中に行なうのが好ましい。

【0018】

(H) $VO(OR)_nX_{3-n}$ (式中、R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子であり、n は 0 または 1~3 の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または VX_4 (X はハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

上記可溶性バナジウム化合物 (H) は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式 $VO(OR)_aX_b$ または $V(OR)_cX_d$ (式中、R は炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げることができる。

より具体的には、 $VOC1_3$ 、 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ 、
 $VO(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(O-is-C_3H_7)Cl_2$ 、
 $VO(O-n-C_4H_9)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VOBr_3$ 、 VCl_4 、
 $VOC1_3$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $VCl_3 \cdot 2OC_6H_{12}OH$ などを例示することができる。

【0019】

(I) $R'_m Al X'_{3-m}$ (R' は炭化水素基であり、 X' はハロゲン原子であり、 m は 1~3 である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

上記有機アルミニウム化合物 (I) としては、具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R_{0.5} Al (OR^1)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0020】

上記化合物 (H) のうち、 $VOCl_3$ で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物 (I) のうち、 $Al (OC_2H_5)_2 Cl / Al_2 (OC_2H_5)_3 Cl_3$ のブレンド物 (ブレンド比は 1/5 以上) を触媒成分として使用すると、ソック

スレー抽出（溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325）後の不溶解分が1%以下であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが得られるので好ましい。

また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

【0021】

次に、上記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに対し上記一般式（6）で示されるケイ素化合物をハイドロシリレーション反応（ヒドロシリル化反応）させるてシリル基変性エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを製造する方法について述べる。

【0022】

上記一般式（6）におけるXで示される加水分解性基の例について説明する。

ハイドライド基は水素原子である。

ハロゲン基としては、例えば塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロボキシブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。

アシルオキシ基としては、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

ケトキシメート基としては、アセトキシメート基、ジメチルケトキシメート基、ジエチルケトキシメート基、シクロヘキシルケトキシメート基等が挙げられる。

アミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジフェニルアミド基等が挙げられる。

酸アミド基としては、カルボン酸アミド基、マレイン酸アミド基、アクリル酸アミド基、イタコン酸アミド基等が挙げられる。

チオアルコキシ基としては、例えばチオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオイソプロポキシ基、sec-チオブトキシ基、tert-チオブトキシ基、チオペンチルオキシ基、チオヘキシルオキシ基、チオフェノキシ基等が挙げられる。

アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等が挙げられる。

これらのなかでは、アルコキシ基が好ましい。

【0023】

上記一般式(6)のケイ素化合物としては、具体的には、

トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン等のハロゲン化シラン類；

トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、ブチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、ブチルエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類；

トリアセトキシシラン、メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン等のアシロキシシラン類；

トリス(アセトキシメート)シラン、ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(メチルエチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシラン等のケトキシメートシラン類；

アミノオキシシラン、トリアミノオキシシラン等のアミノオキシシラン類等が挙げられる。

これらの中では特にアルコキシシラン類が望ましい。

【0024】

上記一般式(6)のケイ素化合物の使用量は、これと反応するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム中の二重結合1モル当たりに対して0.01~5モル、好ましくは0.05~3モルとすることが好ましい。

【0025】

反応は、遷移金属錯体の触媒を使用して行うことが好ましい。触媒としては、例えば白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケルから選ばれる V I I 属遷移金属錯体化合物が有効に使用される。これらの中では特に塩化白金酸、白金オレフィン錯体のような白金系触媒が好ましい。この場合、触媒の使用量は触媒量であるが、好ましくは反応物に対して金属単位として 0. 1 ~ 1 0 0 0 0 p p m、より好ましくは 1 ~ 1 0 0 0 p p m、特に好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 p p m である。このハイドロシリレーション反応の好適な温度は 3 0 ~ 1 8 0 ° C、好ましくは 6 0 ~ 1 5 0 ° C である。また、必要に応じて加圧下で反応させてもよい。反応時間は 1 0 秒から 1 0 時間程度である。

【 0 0 2 6 】

なお、溶剤は使用してもしなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類のような不活性溶剤が好ましい。

【 0 0 2 7 】

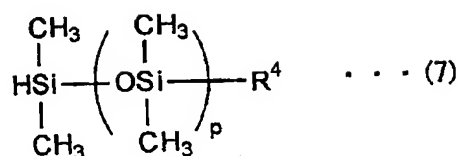
上記ハイドロシリレーション反応により、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム中の非共役ポリエンに由来する二重結合に一般式 (6) で示されるケイ素化合物の S i H 基が付加し、例えば非共役ポリエンが上記一般式 (4) または (5) である場合、上記一般式 (2) あるいは (3) で示されるシリル基含有単位が生成する。

【 0 0 2 8 】

なお、反応に際して、上記一般式 (6) で示されるケイ素化合物と共に下記式 (7) で示される片末端水素変性シロキサンを付加させて、シロキサンの特徴である耐候性、滑り性、ガス透過性を付与することも可能である。

【 0 0 2 9 】

【化 9】



【0030】

(式中、 R^4 は非置換または置換の炭素数1～12の1価の炭化水素基であり、特にアルキル基であることが好ましい。また、 p は5～200、特に好ましくは10～150の整数である。)

【0031】

本発明の複層ガラス用シーリング材中、(A)成分であるシリル基含有共重合体ゴムの含有率は5～50重量%が好ましく、5～40重量%がとくに好ましい。

【0032】

本発明の(B)成分としての硬化触媒は、シラノール縮合触媒として従来公知のものを使用することができる。硬化触媒の具体例としては、例えばテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；ジブチル錫ジウラレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の錫カルボン酸塩類；ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチル錫ジアセチルアセトナート；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キ

シリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7 (DBU) 等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とかから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0033】

この成分(B)の配合量は、成分(A)であるシリル基含有共重合体ゴム100重量部当たり、好ましくは0.1~20重量部、さらに好ましくは1~10重量部である。成分(B)の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、成分(B)の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局所的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。

【0034】

本発明の(C)成分である水あるいは金属塩の水和物は、(A)成分であるシリル基含有共重合体ゴムの縮合硬化時に必要な水分の供給源として作用し、架橋構造の形成を促進するものである。水分源が水以外の場合、金属塩の水和物は通常市販されているものを広く用いることができ、例えばアルカリ土類金属塩の水和物、その他の金属塩の水和物等が挙げられる。具体的には、 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 、 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 、 $Al_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ 、 $AlNa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 、 $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 、 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Ca(C_2O_4) \cdot H_2O$

O , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

これらの中でも、アルカリ金属塩の水和物およびアルカリ土類金属塩の水和物が好ましく、具体的には $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 等が挙げられる。

【0036】

(C) 成分としての水は、シリル基含有共重合体ゴム100重量部に対し、0.01~25重量部の範囲で使用するのが好ましく、より好ましくは0.05~15重量部、さらに好ましくは0.2~5重量部の範囲である。

また、(C) 成分として用いる金属塩の水和物は、シリル基含有共重合体ゴム100部に対し、0.01~50重量部の範囲で使用するのが好ましく、より好ましくは0.1~30重量部、さらに好ましくは1~10重量部の範囲である。

上記の水と金属塩の水和物は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上を組み合わせてもよい。

【0037】

本発明の複層ガラス用シーリング材には種々の添加物を併用できる。

代表的な添加剤は接着性付与剤である。その代表例としては、シランカップリング剤を挙げることができる。勿論、シランカップリング剤以外の接着性付与剤も用いることができる。シランカップリング剤は、加水分解性基が結合したケイ素原子を含む基（以下加水分解性ケイ素基という）およびそれ以外の官能基を有する化合物である。加水分解基として、メトキシ基、エトキシ基等が加水分解速度の速い点から好ましい。加水分解性基の個数は、2個以上、特に3個以上が好ましい。

加水分解性ケイ素基以外の官能基としては、1級、2級、3級のアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲン等を例示できる。これらのうち、1級、2級、3級のアミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、イソシアヌレート等が好ましく、イソシアネート基、エポキシ基が特に好ましい。

【0038】

シランカップリング剤の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルプロピルトリメトキシシラン、 n - β -(n -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；

γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；

γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類；

有シラン類；

β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、 n - β -(n -カルボキシメチルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；

トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類；

γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類等を挙げることができる。

【0039】

また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、ブロックイソシアネートシラン、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。このようなシランカップリング剤は水分の存在下で分解しやすいが、本発明の複層ガラス用シーリング材の(A)成分に添加すれば安定に存在できる。

【0040】

また、シランカップリング剤以外の接着性付与剤として、一般に用いられている接着剤やその他の化合物を用いることができる。このような接着性改良剤の具体例としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、クマロン-インデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン-フェノール樹脂、 α -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等を挙げることができる。

接着性付与剤は、通常、(A)成分であるシリル基含有共重合体ゴム100重量部に対し、0.01~20重量部の範囲で使用される。特に、0.1~10重

量部の範囲で使用するのが好ましい。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0041】

本発明の複層ガラス用シーリング材には、種々の充填剤を配合することにより更に物性を改良することができる。このような充填剤としては、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、タルクおよびカーボンブラックのような補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、珪藻土、焼成クレー、クレー、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛および活性亜鉛華等のような充填剤；ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填剤が使用できる。

【0042】

これらの充填剤で、強度の高い硬化性シーリング材を得たい場合には、主にフュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、タルクおよびカーボンブラックのような補強性充填剤を本発明の(A)成分のシリル基含有共重合体ゴム100重量部に対して1~100重量部の範囲で使用すれば機械特性において、高強度・高モジュラスの硬化物を得ることができる。

また、反対に低モジュラスで高伸びの硬化物を得たい場合には、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、珪藻土、焼成クレー、クレー、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛および活性亜鉛華等のような充填剤を本発明の(A)成分であるシリル基含有共重合体ゴム100重量部に対して5~400重量部の範囲で使用すればよい。

もちろん、これらの充填剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合して使用してもよい。

充填剤は(A)成分に添加してもよいし、(B)成分に添加してもよいし、両者に添加してもよい。

【0043】

本発明の複層ガラス用シーリング材において、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大とすることができ、さらには多量の充填剤を混合できるようになるためより有用である。可塑剤としては、一般に用いられている可塑剤

が使用できるが、本発明に用いるシリル基含有共重合体ゴムと相溶性のよいものが好ましい。

可塑剤の具体例としては、例えばプロセスオイル、ポリブテン、水添ポリブテン、 α -メチルスチレンオリゴマー、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等が挙げられるが、その中でも好ましくは不飽和結合を含まないプロセスオイル、水添ポリブテン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油などの炭化水素系化合物類が好ましい。

【0044】

これらの可塑剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムに反応性珪素基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節等の目的で溶剤の代りに用いてもよい。

【0045】

可塑剤を配合する場合、その配合量は、(A)成分100重量部当り、10～500重量部程度が好ましく、20～300重量部程度がより好ましい。

【0046】

さらに本発明の複層ガラス用シーリング材には、必要に応じてその他の老化防止剤、光安定剤、難燃性付与剤、チクソ性付与剤、顔料、界面活性剤等を適宜添加することができる。

【0047】

上記老化防止剤としては、通常用いられている公知の老化防止剤、例えば硫黄系老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

硫黄系老化防止剤としては、例えばメルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類やヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。硫黄系老化防止剤の具体例としては、メルカプタン類である2-メルカプトベンゾチアゾール、メルカプタンの塩類である2-

メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、スルフィド類である4,4'-チオービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオービス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオービス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)スルフィド、テレフタロイルジ(2,6-ジメチル-4-tert-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)スルフィド、フェノチアジン、2,2'-チオービス(4-オクチルフェノール)ニッケル、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジステアリル β , β' -チオジブチレート、ラウリルスステアリルチオジプロピオネート、2,2-チオ[ジエチル-ビス-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート]、ポリスルフィド類である2-ベンゾチアゾールジスルフィド、ジチオカルボン酸塩類であるチンクジブチルジチオカルバメート、チンクジエチルジチオカルバメート、ニッケルジブチルジチオカルバメート、チンクジ-n-ブチルジチオカルバメート、ジブチルアンモニウムジブチルジチオカルバメート、チンクエチル-フェニル-ジチオカルバメート、チンクジメチルジチオカルバメート、チオウレア類である1-ブチル-3-オキシジエチレン-2-チオウレア、ジ-ortho-トリル-チオウレア、エチレンチオウレア、チオホスウェイト類であるトリラウリルトリチオホスフェイト等を挙げることができる。

このような硫黄系老化防止剤は、他の老化防止剤に比べて本発明のゴム組成物に用いた場合、主鎖の熱による分解劣化を大巾に防止することができ、表面タック(べとつき)の発生等を防止することができる。

【0048】

上記ラジカル禁止剤としては、例えば2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤や、フェニル- β -ナフチルアミン、 α -ナフチルアミン、N,N'-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。

上記紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート等が挙げられる。

上記老化防止剤を配合する場合、その配合量は、(A)成分100重量部当り、0.1~20重量部程度が好ましく、1~10重量部程度がより好ましい。

【0049】

【発明の効果】

本発明の複層ガラス用シーリング材は、(A)分子中に上記一般式(1)で示される加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、(B)硬化触媒、および(C)水または金属塩水和物を含有してなるので、耐候性、耐熱性、非汚染性、低温分透過性、耐候接着性、および低臭気性の諸特性を合わせ持ち、かつ力学的特性に優れ、しかも低コストである。

【0050】

【発明の実施の形態】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されて解釈されることはいささかもない。

【0051】

製造例1

〔シリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴムの製造〕

攪拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステンレス製重合器(攪拌回転数=250rpm)を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを60リットル、エチレンを2.5kg、プロピレンを4.0kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを380gの速度で、また、水素を700リットル、触媒として $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ を45ミリモル、 $\text{Al}(\text{Et})_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ を315ミリモルの速度で連続的に供給した。

以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5

ービニルー2ーノルボルネンランダム共重合体ゴムが均一な溶液状態で得られた。

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行った。

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5ービニルー2ーノルボルネンランダム共重合体ゴムは、エチレン含量68モル%、ヨウ素価10、極限粘度 $[\eta]$ 0.2 dl/g、分子量分布(Mw/Mn) 1.5であった。

【0052】

製造されたエチレン・プロピレン・5ービニルー2ーノルボルネン共重合体ゴム100gに2%塩化白金酸のトルエン溶液0.3gを加え、メチルジメトキシシラン1.5gを仕込み、120℃で2時間反応させた。反応後、過剰のメチルジメトキシシランと溶剤を留去したところ、ジメトキシメチルシリル基含有共重合体ゴム101.5gが得られた。

【0053】

実施例1

製造例1で得られたシリル基含有共重合体ゴムを下記表1に示す配合部数で、パラフィン系プロセスオイルとして(出光興産(株)製、商品名ダイアナプロセスPS-32)、以下、重質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム(株)製、商品名スノーライトSS)、芒硝(試薬、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)を使用し、三本ペイントロールでよく混練し、シーリング材の主剤とした。硬化触媒としては、日東化成(株)製、商品名U-220を用いた。

試験用のサンプルは、上記の主剤と、硬化剤を表1の重量比になるように秤量し、充分混練した後、配合物を約1.5mmのシート状サンプルとした後、オープン中で硬化させた。養生条件はいずれも、23℃、50%RHで7日間に引き続く50℃、70%RHで7日間とした。

得られた硬化したシート状サンプルについて、JIS Z 0208(防湿包装材料の透湿度試験方法)に従って、温湿度条件B(40℃、90%)で測定し、下記の基準で評価した透湿度を下記表1に示す。

(評価)

○: 透湿度 $1 \sim 25 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$

△: 透湿度 $25 \sim 50 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$

×: 透湿度 $50 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以上

【0054】

参考例1

実施例1において、製造例1で得られたシリル基含有共重合体ゴムに代えて、特開平11-209539号公報、段落【0044】～【0053】に記載される方法で両末端に反応性ケイ素含有基を有するイソブテン重合体を合成して配合し、実施例1と同様に行った。透湿度の結果を表1に示す。なお、表1において便宜上、反応性ケイ素含有基を有するイソブテン重合体を(A)成分の欄に記載した。

【0055】

【表1】

配合物組成 (主剤)	実施例	参考例
	1	1
(A) 成分 製造例1のシリル基含有共重合体ゴム 反応性ケイ素含有イソプロテン重合体 その他添加剤 プロセスオイル(P S-32) 重質炭酸カルシウム(スノーライトSS) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	100 — 100 460 2	— 100 100 460 2
(B) 成分 硬化剤(U-220)	4	4
硬化物物性 透湿度($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$) 厚み(mm)	0 1.637	0 1.868

【0056】

実施例 2～5

主剤は、製造例 1 で得られたシリル基含有共重合体ゴムを用い、表 2 に示す配合で三本ペイントロールでよく混練することにより作製した。なお、老化防止剤は（チバガイギー（株）製、商品名イルガノックス 1010）、以下（住友化学（株）製、商品名スミソープ 400）、（三共（株）製、商品名サノール LS-765）、光安定剤（三新化学（株）製、商品名サندان NBC）、（ACC（株）製、商品名 CYASORB UV-1084）、光硬化性樹脂（東亜合成（株）製、商品名 アロニクス M400）、チクソ性付与剤（楠本化成（株）製、商品名 ディスパロン #305）3 部、シランカップリング剤（日本ユニカー（株）製、商品名 A-1310）、（日本ユニカー（株）製、商品名 A-187）を用いた。

また、硬化剤は、硬化触媒 SCAT-27 として三共有機（株）製を用い、表 2 の配合表の成分をディスパーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所（株）製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数 10000 rpm で 10 分間攪拌する操作を 3 回行うことにより作製した。

試験用サンプルは、JIS A 5758-1992 による引張接着性試験体の作製方法に従って、ガラス、あるいはアルミ基材を H 型に組み、上記の主剤と、硬化剤を表 2 の重量比になるように秤量し、充分混練した後、配合物を充填した後、オープン中で硬化させた。養生はいずれも、23℃、50%RH で 7 日間に引き続く 50℃、70%RH で 7 日間の条件で行った。

【0057】

H 型引張試験用に用いた基材は、JIS A 5758-1992 に準拠したフロートガラス（広苑社製：日本シーリング材工業会指定、寸法：3×5×0.5 cm）、JIS H 4000 に準拠した純アルミニウム（太佑基材製：A1100 P、寸法：5×5×0.2 cm）、または TiO_x を表面に熱融着させた熱線反射ガラス（商品名：KLS、寸法：5×5×0.6 cm の 3 種である。

これらの被着体は、配合物を充填する前に、メチルエチルケトン（和光純薬製：特級）で洗浄し、清浄な綿布でふいた。

上記の方法で作製したH型引張試験サンプルは、JIS A 5758-1992による引張接着性試験方法に従って、温度23℃、湿度65±5%の恒温室中、引張速度50mm/minの条件で行った。試験結果を表3に示す。表中の凝集破壊(CF)・薄層破壊(TCF)・界面破壊(AF)の割合は、引張試験後の破断面を目視にて評価した割合である。表3よりわかるとおり、実施例2～5では、全ての被着体に良好な接着性を示した。

【0058】

参考例2～5

実施例2～5において、それぞれ主剤の調製の際に、製造例1で得られたシリル基含有共重合体ゴムに代えて、参考例1で用いた両末端に反応性ケイ素含有基を有するイソブテン重合体を用いた配合とする以外は、実施例2～5と同様に行った。試験結果を表4に示した。

【0059】

【表 2】

表2

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
[主剤]	100	100	100	100
製造例1で得られたポリマー	112.5	135	157	180
PS32	62.5	75	87.5	100
EDS-D10A	22.5	270	315	360
PO320B10	12.5	150	175	200
タルク LMR	3	3	3	3
サندان ト NBC	3	3	3	3
アロニクス M400	5	5	5	5
ディスバロン#306	1	1	1	1
スミソープ 400	1	1	1	1
サノール LS786	1	1	1	1
イルガノックス 1010	2	2	2	2
A-187	4	4	4	4
A-1310				
[硬化剤]	4	4	4	4
SCAT-27	12.5	15	17.5	2.0
PS32	2.5	2.5	2.5	2.5
CB#30	4	4	4	4
Na ₂ SO ₄ ・10H ₂ O	25	30	35	40
スノーライト SS				
ポリマーコンテンツ(%)	14.4	12.4	10.9	9.7

【 0 0 6 0 】

【表 3】

表3

No.	基材		50% 引張り応力 M50 (kgf/cm ²)	最大 引張り応力 Tmax (kgf/cm ²)	最大荷重 時の伸び Emax (%)	破壊状態 (%)		
						CF	TCF	AF
実施例2	フロートガラス	1	4.46	6.17	87	100	0	0
		2	4.66	6.20	86	100	0	0
		平均	4.64	6.19	87	100	0	0
	純アルミ	1	4.39	6.21	91	99	1	0
		2	4.37	6.10	87	100	0	0
		平均	4.38	6.16	98	100	0	0
	KLS	1	4.67	6.22	88	99	1	0
		2	4.69	6.25	93	100	0	0
		平均	4.68	6.24	91	100	0	0
実施例3	フロートガラス	1	4.69	6.26	86	98	2	0
		2	4.71	6.27	84	98	2	0
		平均	4.70	6.27	85	98	2	0
	純アルミ	1	4.37	6.18	87	99	1	0
		2	4.35	6.12	82	100	0	0
		平均	4.36	6.15	85	100	0	0
	KLS	1	4.80	6.32	80	97	3	0
		2	4.83	6.36	79	97	3	0
		平均	4.82	6.34	80	97	3	0
実施例4	フロートガラス	1	4.66	6.11	72	98	2	0
		2	4.69	6.02	74	100	0	0
		平均	4.68	6.07	73	99	1	0
	純アルミ	1	4.36	6.11	79	92	7	0
		2	4.33	6.08	77	97	3	0
		平均	4.35	6.05	78	95	5	0
	KLS	1	4.67	6.13	75	99	1	0
		2	4.70	6.11	72	99	1	0
		平均	4.69	6.12	74	99	1	0
実施例5	フロートガラス	1	4.33	6.27	70	98	2	0
		2	4.30	6.23	73	99	1	0
		平均	4.32	6.25	72	99	1	0
	純アルミ	1	3.76	5.89	73	98	2	0
		2	3.72	5.91	77	98	2	0
		平均	3.74	5.90	75	98	2	0
	KLS	1	4.32	6.18	78	100	0	0
		2	4.37	6.11	71	100	0	0
		平均	4.35	6.15	75	100	0	0

【0061】

【表 4】

表 4

No.	基材		50% 引張り応力 M50 (kgf/cm ²)	最大 引張り応力 Tmax (kgf/cm ²)	最大荷重 時の伸び Emax (%)	破壊状態 (%)		
						CF	TCF	AF
参考例 2	フロートガラス	1	4.67	6.98	98	100	0	0
		2	4.76	6.87	91	100	0	0
		平均	4.72	6.93	95	100	0	0
	純アルミ	1	4.43	6.51	91	100	0	0
		2	4.38	7.01	106	99	1	0
		平均	4.41	6.76	99	100	1	0
	KLS	1	4.79	7.25	99	98	2	0
		2	4.66	7.43	105	100	0	0
		平均	4.73	7.34	102	99	1	0
参考例 3	フロートガラス	1	4.74	6.70	89	95	5	0
		2	4.79	7.10	93	85	15	0
		平均	4.77	6.90	91	90	10	0
	純アルミ	1	4.38	6.81	94	100	0	0
		2	4.43	6.53	85	95	6	0
		平均	4.41	6.67	90	98	3	0
	KLS	1	4.92	6.58	81	90	10	0
		2	5.03	6.86	83	90	10	0
		平均	4.98	6.72	82	90	10	0
参考例 4	フロートガラス	1	4.75	6.32	77	98	2	0
		2	4.79	6.43	77	100	0	0
		平均	4.77	6.38	77	95	1	0
	純アルミ	1	4.38	6.34	86	85	16	0
		2	4.53	5.94	75	100	0	0
		平均	4.46	6.14	81	100	8	0
	KLS	1	4.68	6.29	81	99	1	0
		2	4.83	6.17	74	90	10	0
		平均	4.76	6.23	78	100	6	0
参考例 5	フロートガラス	1	4.28	6.00	79	95	5	0
		2	4.36	5.98	76	100	0	0
		平均	4.32	5.99	78	98	3	0
	純アルミ	1	3.92	5.38	79	95	5	0
		2	3.99	6.13	87	98	2	0
		平均	3.96	5.76	83	97	4	0
	KLS	1	4.37	6.35	85	100	0	0
		2	4.83	5.86	70	100	0	0
		平均	4.60	6.11	78	100	0	0

【0062】

実施例 1～5、参考例 1～5 について、耐候性試験および硬化速度試験を行っ

た。結果を表 5 に示す。

【 0 0 6 3 】

硬化速度、耐候性は下記の方法に従った。

・硬化速度：上記の主剤と触媒の配合物を用いて、室温での膜張性を測定した。

すなわち硬化速度：（膜膨張性）

上記配合物をモールド（ $20 \times 80 \times 5$ mm）に満たし 23°C 、 $50\% \text{RH}$ の条件で 24 時間硬化させた後に剥し、硬化部をスプリングが弱いダイヤルゲージで 0.1 mm まで測厚する。

（評価）

硬化部が 0.5 mm 未満である場合 ×

硬化部が 0.5 mm 以上 1 mm 未満である場合 △

硬化部が 1 mm 以上である場合 ○

【 0 0 6 4 】

・耐候性：促進耐候試験：J I S B 7 7 5 3 準拠

サンシャイン・カーボンアーク・ウェザロメーター

照射・降雨サイクル：120 分照射／18 分降雨

ブラックパネル温度： $63 \pm 2^{\circ}\text{C}$

槽内温度： $40 \pm 2^{\circ}\text{C}$

照射時間：500 時間後の表面状態を観察した

（評価）

○：亀裂溶解部分なし

△：僅かに小さな亀裂または僅かな溶解部分あり

×：亀裂または溶解部分あり

【 0 0 6 5 】

【表 5】

	耐候性	硬化速度
実施例 1	○	○
実施例 2	○	○
実施例 3	○	○
実施例 4	○	○
実施例 5	○	○
参考例 1	△	×
参考例 2	△	×
参考例 3	△	×
参考例 4	△	×
参考例 5	△	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐候性、耐熱性、非汚染性、低温分透過性、耐候接着性、および低臭気性の諸特性を合わせ持ち、かつ力学的特性に優れ、しかも低コストの複層ガラス用シーリング材を提供すること。

【解決手段】 (A) 分子中に特定構造の加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、(B) 硬化触媒、および (C) 水または金属塩水和物を含有する複層ガラス用シーリング材。

【選択図】 なし

特2000-229042

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

- | | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1997年10月 1日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 |
| 氏 名 | 三井化学株式会社 |